

CLIPPEDIMAGE= JP401053795A
PAT-NO: JP401053795A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01053795 A
TITLE: METALLIC ADHESIVE MATERIAL

PUBN-DATE: March 1, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHOJI, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHOWA DENKO KK

N/A

APPL-NO: JP62210704

APPL-DATE: August 25, 1987

INT-CL_(IPC): B23K035/30; B23K035/22 ; C22C005/06 ; C22C005/08

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate joining and to improve heat resistance and joint strength by composing an adhesive material of a compsn. which is limited on the components of at least one kind of Cu and Ni and at least one kind of Ti, Nb and Zr and consists of the balance Ag and impurities and forming the said material to composite powder having specific grain sizes.

CONSTITUTION: The adhesive material is composed of the compsn. contg., by weight, 10 \sim 60% at least one kind of Cu and Ni, 0.5 \sim 10% at least one kind among Ti, Nb, and Zr and the balance Ag and impurities. The metal powders of the respective components are then mixed and agitated for a required period of time at and under a high speed and high energy by using an agitating machine such as ball mill, by which the mixture is ground and the composite powder of $\leq 5\mu\text{m}$ grain size in the form of a mechanical alloy is formed. In use, a flask is set on a base plate consisting of metals, ceramics, etc., and the adhesive agent powder is packed therein and is held in place between the surfaces to be adhered, then said surfaces are joined under and at a required load and temp. in a nonoxidative atmosphere or under a reduced pressure.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-53795

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月1日

B 23 K 35/30
35/22
35/30

3 1 0
3 1 0
3 1 0

B-6919-4E
A-6919-4E
C-6919-4E
D-6919-4E
Z-8417-4K
8417-4K

C 22 C 5/06
5/08

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 金属質接着材料

⑯ 特 願 昭62-210704

⑰ 出 願 昭62(1987)8月25日

⑱ 発 明 者 荘 司 孝 志 埼玉県秩父市大字下影森1505 昭和電工株式会社秩父研究所内

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 中 村 尚

明 細 書

1. 発明の名称

金属質接着材料

2. 特許請求の範囲

(1) 重量%で(以下、同じ)、Cu及びNiのうちの少なくとも1種を10~60%、Ti、Nb及びZrのうちの少なくとも1種を0.5~10%含み、残部がAg及び不可避的不純物からなる組成を有し、かつ、各成分がメカニカルアロイ法によって機械的に啗合結合した粒径5 μ m以下の複合粉末から実質的になることを特徴とする金属質接着材料。

(2) Cu及びNiのうちの少なくとも1種を10~60%、Ti、Nb及びZrのうちの少なくとも1種を0.5~10%含み、残部がAg及び不可避的不純物からなる組成を有し、かつ、各成分がメカニカルアロイ法によって機械的に啗合結合した粒径5 μ m以下の複合粉末から実質的になる粉末をシート状に成形したものであることを特徴とする金属質接着材料。

(3) Cu及びNiのうちの少なくとも1種を

10~60%、Ti、Nb及びZrのうちの少なくとも1種を0.5~10%含み、残部がAg及び不可避的不純物からなる組成を有し、かつ、各成分がメカニカルアロイ法によって機械的に啗合結合した粒径5 μ m以下の複合粉末から実質的になる粉末を有機溶媒中に分散させペースト状にしたものであることを特徴とする金属質接着材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属と金属、金属とセラミック、セラミックとセラミックの接合用に好適な金属質接着材料に関するものである。

(従来の技術)

従来より、金属と金属、セラミックとセラミックのように同一材質間の接合法、或いは金属とセラミックの異材質間の接合法としては様々な接合法が知られている。

例えば、金属と金属の接合法としては電気溶接、ガス溶接、摩擦溶接等々の融接法があり、基材を

溶融しない方法としてロウ付け処理や有機接着剤による接着法がある。

また、セラミックとセラミックの接合法としては有機接着剤による接着法や耐熱金属法(特開昭61-58870号参照)などがある。

これらの同一材質間の接合に対し、金属とセラミックとの異材質間の接合法としては、有機接着剤による接着法や活性金属法、焼きばめ法、固相反応法などがあり、またセラミック基材にMoやWなどでメタライズした後にニッケルメッキを施し、金属基材と半田付けする耐熱金属法があり、最近の技術では酸化物系の無機接着剤を使用して水和化合物をつくるなどの化学反応による接合法も出現している。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、上記各種接合法のうち、金属同志の固有な接合法である融接法を除けば、いずれも熱に弱く、接着強度も充分でないという欠点がある。

一方、僅かに、蒸着、スパッタリング、溶射等による接合技術や箱状のインサート材を使用する

接合技術も提案されているが、接着力に乏しいという欠点があるばかりでなく、使用範囲が限定されるなどのため、実用性に乏しく、経済性でも満足し得る接合法とは云えない。

そこで、これらの欠点を解消し得る接着材料として、本出願人は先に特願昭61-150003号にて金属質接着材料を提案した。この接着材料はCu又はNiと、Ti、Zr又はNbとAgとを構成成分とし、これらの各成分が機械的に噛合結合した複合粉末からなる金属質接着材料であって、特に接着強度が高く、各種の金属、セラミックの同一材質間或いは異材質間の接合に適している。

しかし、この金属質接着材料は、特に熱サイクルを繰り返す部材に適用した場合、例えば、アルミナ基板に銅箔を貼り付けた放熱性基板を大電力用パワーモジュールに使用した場合、或いは送電部品や自動車部品で使用環境温度が零下から100℃近くまで変動する場合などには、熱サイクルを繰り返すと接合力が劣化し、剥離に至るという問題が生じた。

本発明は、上記提案に係る金属質接着材料の問題点を解決するためになされたものであって、耐熱性を有し、接着強度が高く、かつ、冷熱サイクルに対して接着力劣化が小さく、しかも金属、セラミックの同一材質間の接合のみならず、金属とセラミックの異材質間の接合にも簡便に利用でき、実用性、経済性を満足する新規な金属質接着材料を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的を達成するため、本発明者は、まず、先に提案した金属質接着材料を適用した場合、冷熱サイクルによって接着力が劣化し剥離に至るメカニズムについて解析を試みた。その結果、剥離が起こるのは拡散層、すなわち、活性金属(Ti、Nb、Zr)とセラミックとの反応層の部分であることが判明した。

そこで、このような剥離を防ぐ方策について種々研究を重ねた結果、基本的には、拡散層の厚みを薄くして、拡散層を介して金属板とセラミック板が直接接合するようになればよいことが判った。

しかし、拡散層の厚みは活性金属の量に支配され、活性金属の量を減じようとするとき接合力も減少してしまう問題が生じた。しかし、本発明者は、この問題を解決するために他の観点から更に研究を重ねた結果、活性金属の粒径を極力小さくし、拡散容易とすることにより解決できることを見出したものである。すなわち、活性金属の粒径を小さくして、拡散を容易にすると、拡散層が薄くても強固な結合力を発揮できることを見出し、その際、粒径を細かくすることにより、同時に活性金属成分の量を少なくしても強固な結合力を発揮できることを見出し、ここに本発明をなしたものである。

すなわち、本発明に係る金属質接着材料は、Cu及びNiのうちの少なくとも1種を10～60%、Ti、Nb及びZrのうちの少なくとも1種を0.5～10%含み、残部がAg及び不可避的不純物からなる組成を有し、かつ、各成分がメカニカルアロイ法によって機械的に噛合結合した粒径5μm以下の複合粉末から実質的になることを特徴

とするものであり、また、該粉末をシート状に成形し或いはペースト状にしたことを特徴とするものである。

以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

第1図は本発明の金属質接着材料の成分系並びに組成域(vt%)を示す図であり、A成分はCu及びNiのうちの少なくとも1種からなり、B成分はTi、Nb及びZrのうちの少なくとも1種からなり、残部は実質的にAgからなるC成分である系において、A成分:10~60%、B成分:0.5~10%、C成分:残部の図示の斜線領域が接着材料として所望の性能を発揮でき、特に冷熱サイクルによる接合力劣化に起因する剥離を防止できる組成範囲である。なお、A成分が10%未満及び60%を超えると接着力が出ないので、好ましくない。またB成分は10%を超えると耐熱衝撃性が低下し、一方、0.5%未満では活性不充分となって拡散接合が不良となるので、好ましくない。

記効果は期待できなかった。

但し、このような複合粉末の粒度は $5\mu\text{m}$ 以下の粒径($5\mu\text{m}$ のメッシュをオールパスしたもの)にし、活性を高めたものにすることがある。この点、本出願人の先の提案では、複合粉末の粒径は $44\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下としたが、具体的には最低 $10\mu\text{m}$ 近傍の粒径を有する複合粉末について開示されているにすぎないので、本発明とは異なるものである。

第3図は、Cu-Ag系に様々な粒度及び含有量のTi粉末を添加した複合粉末からなる金属質接着材料を用いて、 Al_2O_3 -Cuの基材組合せを接合した場合、熱サイクル試験($-55^\circ\text{C} \times 30\text{min} \sim 150^\circ\text{C} \times 30\text{min}$)において、可能なサイクル回数とTi含有量との関係を調べた結果の一例を示したものである。

同図より、Ti粉末の粒度が細くなると、少量のTi量でも接着できるようになり、しかもTi量の少ない方が強度が高いことがわかる。しかし、活性金属(Ti)が0.5%未満では活性化せず、接

上記化学成分を有する金属質接着材料は、いわゆるメカニカルアロイ法によって製造する必要がある。そのためには、各成分の金属粉末を攪拌機、ボールミル、アトライター等の攪拌機を用いて高速、高エネルギー下で所要時間混合攪拌して粉砕することにより、各成分が機械的に噛合結合したいわゆるメカニカルアロイ形態の複合粉末を得ることができる。

このような複合粉末にすると、接合温度を適切に選ぶならば接合強度が顕著に向上できる。これは、第2図に示すように、各成分の微粉が機械的に噛合結合されているため、接合温度において緻密に隣接する各成分微粉が表面で溶融して粒子間結合が強固になり、これが一種のノリの役目を果たして接合強度が増大するものと考えられる。因みに、そのような適切な接合温度(Ag-Cu系で $800 \sim 900^\circ\text{C}$)を超える高温で各成分が合金化した状態で使用した場合には、その効果が低下する現象がみられた。また単純混合状態では各成分が分離した混合状態にあるために加熱しても上

合不良となる。なお、活性化は焼成(結合)雰囲気の影響を受け、 N_2 雰囲気よりも真空下の方が活性化し易い。

この試験結果からも明らかなように、本発明では、複合粉末の粒度は $5\mu\text{m}$ 以下の粒径に規制するものである。複合粉末の粒度を粒径 $5\mu\text{m}$ 以下に細かくすると、少量の活性金属(Ti、Zr、Nb)のもとで強固な接合力が得られ、特に冷熱サイクルに対しても接合力劣化を極めて小さくすることができる。

なお、上記粒度の複合粉末を得るには、メカニカルアロイ用原料として $10\mu\text{m}$ 以下の微粉末を使用すればよい。また、複合粉末は金属質接着材料全体の80%以上を占めるのが好ましく、多少のCu、Ag、Ti粉などの各成分粉末が混入していても支障はない。

このような複合粉末から実質的になる金属質接着材料は種々の態様で使用でき、粉末状、シート状(圧粉成形体、粉末圧延成形体)、ペースト状などにする。なお、使用に当たっては、Tiが含ま

れている場合には加熱接合時に空气中で酸化する点等を考慮し、所定の温度で使用するのが好ましい。

例えば、粉末状の金属質接着材料の場合の好ましい使用態様としては、まず金属、セラミック等の基板上に薄い枠をセットした後、接着材料粉末を充填して接着面に挟み込んだ状態とし、次いで非酸化性雰囲気中又は 10^{-3} Torr以下の減圧下で $1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ の荷重のもとに $600 \sim 900^\circ\text{C}$ に所要時間加熱し、接合する。なお、 900°C を超える温度上で熱処理すると接着材料が合金化し接合効果が低下するので、この点に留意する必要がある。

また、インサート材として使用する場合の好ましい使用態様としては、圧粉成形体又は粉末圧延成形体を基材間に挟み込んで接合するか、或いは接合する基材の片面にペースト状にして印刷し乾燥した後、不活性雰囲気下で 600°C 付近でバインダー分を脱脂処理し、脱脂後の膜厚が少なくとも $10 \mu\text{m}$ 以上で接合する。なお、 600°C 以上

の高温下で脱脂処理すると接合ができなくなるので留意する。いずれの接合態様の場合でも、接合条件としては、 $0.5 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ の荷重をかけながら 10^{-3} Torr以下の減圧下又は不活性雰囲気中で $750 \sim 950^\circ\text{C}$ 、好ましくは $830 \sim 930^\circ\text{C}$ の温度で加熱接合する。加熱温度が 950°C 以上の高温であると、溶着現象が生じ、また 750°C 以下では接合が不充分となる。

(実施例)

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

第1表に示す各種金属粉末を N_2 気流中で分級し、 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末とした後、同表に示す割合で配合し、アトライターボールミル中で7時間混合粉砕し、複合粉末を得た。得られた複合粉末は $5 \mu\text{m}$ 以下であり、フィッシャー平均粒径を測定したところ、 $2.1 \sim 3.2 \mu\text{m}$ であった。この複合粉末を顕微鏡組織観察したところ、各成分粒子が機械的に噛合結合したメカニカルアロイの形態を呈していた。

なお、比較例として、本発明範囲外の組成のものと複合粉末の粒径の粗いものをあげ、同様の試験を行った。その結果を同表に併記する。

第1表より明らかなとおり、本発明範囲内の化学成分及び複合粉末を有する接着材料を使用した本発明例の場合には、いずれも接合状態が良好であると共に冷熱サイクル回数も高い。一方、複合粉末粒径が多くすぎる比較例No 11やB成分量が多すぎる比較例No 13とNo 14は接合状態が良好であっても、冷熱サイクル回数が極端に少なく、またB成分量が不充分的比較例No 12は接合自体が不可能であった。

【以下余白】

次に、 $50 \times 50 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ のアルミナ基板の上に厚さ 0.4 mm のゴム枠を載せて縁取りをし、この枠内に上記複合粉末を充填し、その上に同サイズで厚さ 0.3 mm の銅板を載せ、アルミナ基板と銅板とを加熱接合した。なお、加熱接合は 2 kg/cm^2 の荷重を加え、 10^{-4} Torrの減圧下で 900°C 、1時間加熱により行った。

このようにして作製した複合基板について接合試験と冷熱サイクル試験を実施した。それらの結果を同表に併記する。

なお、接合試験は、複合基板の両面に引張棒を接着し、両端を引張試験機で引張って破壊に至らしめた。この際、アルミナ板層で破壊したものを接着良好とし、接着材料層で破壊したものを接合不良と判断した。

また冷熱サイクル試験は、 $-55^\circ\text{C} \times 30$ 分間と $150^\circ\text{C} \times 30$ 分間保持とを1サイクルとし、各サイクル終了後引張テストを行って破壊の有無を調べ、破壊したときまでのサイクル回数にて評価した。

第 1 表

第 1 表										
No	化 学 成 分 (wt%)						複 合 粉 粒径 (μm)	接 合 状 態	冷熱サイクル 回 数	備 考
	A 成 分		B 成 分			C成分				
	Cu	Ni	Ti	Zr	Nb	Ag				
1	49.7	—	0.5	—	—	49.8	2.1	良 好	120	本 発 明 例
2	49.5	—	1.0	—	—	49.5	2.4	"	118	
3	49.0	—	2.0	—	—	49.0	2.2	"	119	
4	48.0	—	4.0	—	—	48.0	3.0	"	98	
5	47.0	—	6.0	—	—	47.0	2.9	"	83	
6	46.0	—	8.0	—	—	46.0	3.1	"	63	
7	45.0	—	10.0	—	—	45.0	3.2	"	52	
8	—	49.5	1.0	—	—	49.5	2.7	"	98	
9	49.5	—	—	1.0	—	49.5	3.0	"	96	
10	49.5	—	—	—	1.0	49.5	2.8	"	97	
11	45.0	—	10.0	—	—	45.0	2.0	良 好	8	比 較 例
12	49.0	—	0.3	—	—	50.7	2.6	接合せず	—	
13	44.5	—	11.0	—	—	44.5	3.1	良 好	10	
14	40.0	—	20.0	—	—	40.0	2.9	良 好	5	

実施例 2

実施例 1 の No 1、No 3、No 5 で得られた複合粉末を圧粉成形機を使用して $50 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ で加圧し、 $30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のコイン状に成形した。

次いで、水素気流中で $710 \sim 720^\circ\text{C} \times 1$ 、5 時間加熱焼結した。この焼結体に焼鈍圧延を 3 回繰り返して施し、厚さ 0.2 mm のシートを得た。このシートから 50 mm 口のインサート材を切出した。

次に、実施例 1 と同様のアルミナ基板と銅板を準備し、両者の間にこのシート状のインサート材を挟み、 10^{-3} Torr の減圧雰囲気中で $2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の荷重を加え、 $750^\circ\text{C} \times 30$ 分間加熱し、複合基板を得た。得られた複合基板について実施例 1 と同様の接合試験と冷熱サイクル試験を実施した。それらの結果を第 2 表に示す。

第 2 表より明らかとなっており、いずれの例も、本発明範囲内の化学成分及び複合粉末を有するため、接合状態が良好であり、冷熱サイクル回数も高い。

【以下余白】

第 2 表

No	複合粉 No.	化学成分 (wt%)			接合 状態	冷熱サイクル 回 数
		Cu	Ti	Ag		
15	1	49.7	0.5	49.8	良好	75
16	3	79.0	2.0	49.0	"	60
17	5	47.0	6.0	47.0	"	55

実施例3

実施例1のNo1～No10で得られた複合粉末を以下に示す割合で配合し、3本ロールミルで混練してペーストとした。

配合割合：

複合粉末	24	重量部
エチルセルローズ	4.4	"
テキサノール	5	"
界面活性剤	0.5	"

次に、セラミック基板として50mm×50mm×1.5mmのアルミナ基板と金属板として50mm×50mm×0.3mmの銅板を準備し、上記ペーストをスクリーン印刷法を用いて銅板表面に30μm厚さに印刷した。使用したスクリーンはステンレス鋼製200メッシュ、バイアス張りでエマルジョン厚さ45μmである。

印刷後、10分間室温にてレベリングし、引続き105℃で30分間乾燥した。乾燥後、厚膜焼成炉を使用し、窒素雰囲気中で600℃に加熱して脱脂した。

脱脂処理を完了した基板にアルミナ基板を重ねた後、10kg/cm²の荷重を加え、N₂気流中又は10⁻⁴Torrの減圧雰囲気中で850℃×15分間加熱し、接合して複合基板を得た。

得られた複合基板につき実施例1と同様の接合試験と冷熱サイクル試験を実施した。それらの結果を第3表に示す。

第3表より明らかなとおり、いずれの例も、本発明範囲内の化学成分及び複合粉末を有するため、接合状態が良好であると共に冷熱サイクル回数も高い。

【以下余白】

第3表

No	複合粉 No	化 学 成 分 (wt%)						接合 雰囲気	接合 状態	冷熱サイクル 回 数
		A 成 分		B 成 分			C成分			
		Cu	Ni	Ti	Zr	Nb	Ag			
18	1	49.7	—	0.5	—	—	49.8	N ₂	良好	125
19	2	49.5	—	1.0	—	—	49.5	真空	〃	125
20	3	49.0	—	2.0	—	—	49.0	N ₂	〃	125
21	4	48.0	—	4.0	—	—	48.0	真空	〃	100
22	5	47.0	—	6.0	—	—	47.0	N ₂	〃	85
23	6	46.0	—	8.0	—	—	46.0	真空	〃	65
24	7	45.0	—	10.0	—	—	45.0	N ₂	〃	55
25	8	—	49.5	1.0	—	—	49.5	真空	〃	100
26	9	49.5	—	—	1.0	—	49.5	〃	〃	100
27	10	49.5	—	—	—	1.0	49.5	〃	〃	100

なお、上記各実施例では、基板の組合せとしてアルミナ基板と銅板の例を示したが、他の材質のセラミック、金属の異材質又は同材質の組合せであっても、同様に使用できることは言うまでもない。

(発明の効果)

以上詳述したように、本発明に係る金属質接着材料は、特定成分系でその化学成分を調整すると共に粉末形態を複合粉末とし、且つ複合粉末を粒径 5μ 以下の細かい粒度にしたので、接合が容易で、耐熱性及び接合強度の優れた接合部を得ることができるのみならず、特に冷熱サイクルに對する接合力劣化が小さい優れた効果が得られる。しかも金属やセラミックの同材質間の接合のみならず、異材質間の接合にも使用できる。

4. 図面の簡単な説明

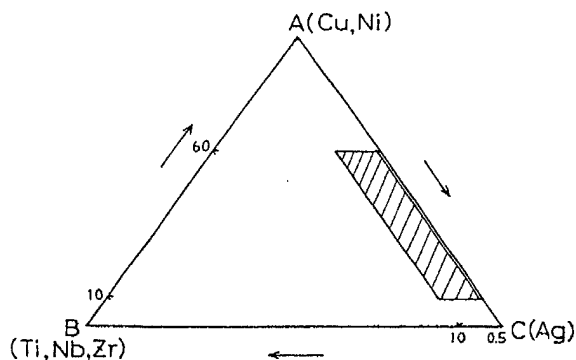
第1図は本発明に係る金属質接着材料の成分系及び組成域を示す図、

第2図は本発明に係る金属質接着材料の粉末形態を示す説明図、

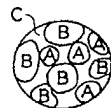
第3図は種々の粒度の金属質接着材料におけるTi含有量と冷熱サイクル回数の関係を示す図である。

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人弁理士 中 村 尚

第 1 図



第 2 図



第 3 図

